

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-072457

(43)Date of publication of application : 12.03.2002

(51)Int.CI.

G03F 7/00  
B41N 1/12  
C08F287/00  
G03F 7/004  
G03F 7/028  
G03F 7/032

(21)Application number : 2001-132579

(71)Applicant : BASF DRUCKSYST GMBH

(22)Date of filing : 27.04.2001

(72)Inventor : KNOLL ROLF

(30)Priority

Priority number : 2000 10021196 Priority date : 03.05.2000 Priority country : DE

**(54) PHOTOPOLYMERIZABLE FLEXOGRAPHIC PRINTING ELEMENT FOR PRODUCING FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE CONTAINING SIS/SBS MIXTURE AS BINDER**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photopolymerizable composition and a photopolymerizable flexographic printing element for obtain a flexographic printing plate not having excessive hardness and anisotropy and having advantageous characteristics of SBS rubber and to provide a method for using the element.

**SOLUTION:** The photopolymerizable composition contains a mixture of a prescribed thermoplastic elastomer SIS and an SBS block copolymer as a binder and further contains an ethylenically unsaturated monomer, a plasticizer and a photoinitiator. The photopolymerizable flexographic printing element contains the composition in a photopolymerizable layer. In the method for using the element, the element is used in the production of a flexographic printing plate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-72457

(P2002-72457A)

(43)公開日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 03 F 7/00  
B 41 N 1/12  
C 08 F 287/00  
G 03 F 7/004  
7/028

識別記号

5 0 2  
5 0 1

F I

G 03 F 7/00  
B 41 N 1/12  
C 08 F 287/00  
G 03 F 7/004  
7/028

マーク (参考)

5 0 2 2 H 0 2 5  
2 H 0 9 6  
2 H 1 1 4  
5 0 1 4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L 外国語出願 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-132579(P2001-132579)

(22)出願日

平成13年4月27日 (2001.4.27)

(31)優先権主張番号

1 0 0 2 1 1 9 6. 8

(32)優先日

平成12年5月3日 (2000.5.3)

(33)優先権主張国

ドイツ (DE)

(71)出願人

597177873  
ビーエーエスエフ ドルクズュステーメ、  
ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテ  
ル、ハフツング  
B A S F D r u c k s y s t e m e G  
m b H  
ドイツ、70469、シュトゥトガルト (番地  
なし)

(72)発明者

ロルフ、クネル  
ドイツ、69469、ヴァインハイム、クリン  
ゲンホールヴェーク、4

(74)代理人

100100354  
弁理士 江藤 聰明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結合剤としてS I S/S B S混合物を含有する、フレキソ印刷板を製造するための光重合性フレキソ印刷素子

(57)【要約】

【課題】 過度の硬度および異方性を有さず、S B Sゴムの有利な特性を有するフレキソ印刷板を得るための、光重合性組成物、光重合性フレキソ印刷素子、この素子の使用法を提供する。

【解決手段】 所定の熱可塑性エラストマーS I S及びS B Sブロック共重合体の混合物を結合剤として含み、更にエチレン性不飽和モノマー、可塑剤および光開始剤を含む光重合性組成物を得た。また、光重合性層に上記組成物が含まれる光重合性フレキソ印刷素子、およびこの種の光重合性フレキソ印刷素子をフレキソ印刷板の製造に使用する方法を得た。

チレンブロック共重合体 (SBS) か、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体 (SIS) のいずれかである光開始剤組成物が開示されている。この種のブロック共重合体は、溶融押出により加工されるのが有利であり、これにより複雑なキャスティング法が回避される。更に、上記共重合体はいずれも安価であり、容易に入手可能である。他の(共)重合体を結合剤として使用することもたびたび提案してきたが、今日では有機媒体として開発可能な、ほぼ全ての市販の光重合性フレキソ印刷素子が、熱可塑性エラストマー-ブロック共重合体をバインダーとして含んでいる。

【0003】市販の光重合性フレキソ印刷素子の製造用には、これまでSBS型またはSIS型のいずれかのブロック共重合体のみが用いられていた。光重合性フレキソ印刷素子の製造に使用可能なSISおよびSBSブロック共重合体は、一般に相互に相溶性ではなく、分離する傾向がある。光重合性混合物は、この種の分離過程により疊りを生じ、高品質のフレキソ印刷板の製造用には不適切である。

【0004】SISブロック共重合体またはSBSブロック共重合体を基剤とするフレキソ印刷板は、それぞれ非常に特徴的な利点と不都合点とを有する。SISゴムは、SBSゴムに比較してより柔軟かつ可塑性である。従って、SISゴムは比較的軟質のフレキソ印刷板の製造において、非常に好適に用いられる。

【0005】しかしながら、SISゴムを基剤とするフレキソ印刷板は、オゾンに曝されると亀裂を生ずる傾向がある。このため、オゾン保護用ワックス、例えば所定のパラフィンまたはミクロワックスを組成に添加するのが一般的である。この種のオゾン保護用ワックスからは、フレキソ印刷板表面の無極性保護フィルムが形成され、特に水を基剤とする印刷インクを用いた印刷を行う場合にはインク転移に不都合な影響を与えることがある。更に、SISゴムによるフレキソ印刷板はSBSに対して表面の粘性(べたつき)が大きく摩耗も大きい。

【0006】SBSゴムはオゾン保護ワックスを添加せずに用いられる。従って、SBSによるフレキソ印刷板では、特に水を基剤とする印刷インクを用いると、非常に良好なインク転写が行われる。SBSゴムのフレキソ印刷板の表面は、粘性が低く、高い摩耗抵抗を有し、表面の粗い材料に印刷を行う場合にはこれが特に明確である。しかしながらSBSゴムを含む印刷板は、硬度が高いという不都合点を有する。柔軟なフレキソ印刷板を得るために、SISを基剤とする印刷板の場合よりも大量の可塑剤が用いられる。しかしながら、組成中の可塑剤を必要なだけ増加すれば、他の特性に悪影響を与えることは当然ながら避けられない。また、SBS印刷板が異方性を有する方向に変化する傾向も有益ではない。これは、溶融押出およびカレンダー処理による慣用の製造法において、方向依存の、機械特性、光学特性および印

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】結合剤としての少なくとも1種類の、スチレン含有率5~25質量%の熱可塑性エラストマー-SISブロック共重合体、4.9~30質量%の少なくとも1種類のエチレン性不飽和モノマー、5~40質量%の少なくとも1種類の可塑剤、および0.1~5質量%の少なくとも1種類の光開始剤または光開始剤組成物を少なくとも含む光重合性組成物であって、

この混合物が更に、スチレン含有率が5~25質量%、ビニル結合含有率が35~65%の、少なくとも1種類の熱可塑性エラストマー-SBSブロック共重合体を含み、

SBSブロック共重合体/SISブロック共重合体質量割合が70/30~10/90であり、

50~90質量%の結合剤混合物がSISブロック共重合体とSBSブロック共重合体から構成されていることを特徴とする光重合性組成物。

【請求項2】ビニル結合含有率が50~60%である、請求項1に記載の光重合性組成物。

【請求項3】SBSブロック共重合体/SISブロック共重合体の質量割合が60/40~40/60である、請求項1に記載の光重合性組成物。

【請求項4】可塑剤がポリブタジエン油である、請求項1または2に記載の光重合性組成物。

【請求項5】SISブロック共重合体が鎖状であり、SBSブロック共重合体が放射状の構造を有する、請求項1~4のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項6】寸法安定な層基板と、この上に施された光重合性層とを少なくとも有し、前記光重合性層が請求項1~3のいずれかに記載の光重合性組成物を含有する、光重合性フレキソ印刷素子。

【請求項7】フレキソ印刷板の製造のための、請求項6に記載の光重合性フレキソ印刷素子の使用法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結合剤としての熱可塑性エラストマー-SISブロック共重合体とSBSブロック共重合体との混合物、エチレン性不飽和モノマー、可塑剤、および光開始剤を含む、光重合性組成物に関する。更に、本発明は光重合性層に上記光重合性組成物を含む光重合性フレキソ印刷素子、およびフレキソ印刷板を製造するための、光重合性フレキソ印刷素子の使用法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一時期、熱可塑性エラストマーブロック共重合体が光重合性フレキソ印刷素子の製造用に用いられていた。例えば、DE2215090号公報およびUS4323636明細書には、結合剤、エチレン性不飽和モノマーおよび光開始剤から構成され、ここで用いられる結合剤が、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリス

刷特性が得られたことを意味する。印刷板は印刷シリナに常に同じ方向に挟持される訳ではないため、特に多色印刷の場合に悪影響が生ずる。過度に大きな異方性は、完全に許容限界を超える。

【0007】従って、過度の硬度及び異方性といった不都合点を有さず、SBSゴムの利点を有するフレキソ印刷板を得ることが望ましい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、本発明はこの種のフレキソ印刷板の製造に用いられる光重合性フレキソ印刷素子を提供することをその課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、本発明の上記課題が、SISを含む混合物において所定のSBSゴムを使用することにより達成されることを見出した。SISゴムとSBSゴムとは一般に非相溶性であるため、このことは極めて驚くべきことである。

【0010】すなわち、本発明は所定の熱可塑性エラストマーSIS及びSBSブロック共重合体の混合物を結合剤として、更に、エチレン性不飽和モノマー、可塑剤および光開始剤を含む光重合性組成物を提供するものである。更に本発明は、光重合性層に上記組成物が含まれる光重合性フレキソ印刷素子、およびこの種の光重合性フレキソ印刷素子をフレキソ印刷板の製造に使用する方法を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】使用されるSIS成分は、光重合性フレキソ印刷素子の製造に好適に用いられる慣用の熱可塑性エラストマーSISブロック共重合体である。この重合体のポリスチレン含有率は、一般に40質量%未満である。ポリスチレン含有率10～35質量%のブロック共重合体が好ましく用いられ、ポリスチレン含有率10～20質量%のブロック共重合体が特に好ましく用いられる。SISブロック共重合体の見かけの分子量は一般に80000～300000、好ましくは10000～250000である。本願で使用する、「見かけの分子量」という用語は、ポリスチレン標準を用いたゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定された平均分子量Mwを意味するものとする。SISブロック共重合体は、直鎖状ブロック共重合体と放射状のブロック共重合体のいずれであってもよい。これには通常、A-B-A型の三元ブロック共重合体を用いるが、A-B型の二元ブロック共重合体、または複数のエラストマーまたは熱可塑性ブロックを交互に有する、A-B-A-B-A等の共重合体であってもよい。2種類以上の異なるSISブロック共重合体の混合物を用いることも可能である。市販のSISブロック共重合体はS1-2ブロック成分を有することが多い。このS1-2ブロック成分は、0～40質量%であるのが好ましく、10～30質量%であるのが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0012】SISブロック共重合体として直鎖状ブロック共重合体を用いることが好ましい。本発明による光重合性組成物において、SISブロック共重合体を1種類以上の熱可塑性エラストマーSBSブロック共重合体を含む混合物として、SISブロック共重合体と相溶性を有する形態で用いる。本発明において、相溶性とは光重合性混合物がSBSおよびSISブロック共重合体、および他の成分を含みつつ、化学線を散乱しない、透明かつ疊りのない混合物とされることを意味するものである。光重合性層における疊りや縞等は光重合工程に悪影響を及ぼす。これにより、フレキソ印刷板が全く得られないこと、または低品質品のみが得られることになる。

【0013】SBSブロック共重合体は、鎖状の三元ブロック共重合体、二元ブロック共重合体、複数のエラストマーと熱可塑性の各ブロックを有する重合体、放射状または疑似放射状ブロック共重合体、またはこれらの混合物とされる。SBSブロック共重合体のポリスチレン含有率は5～25質量%とされ、これにより高いポリスチレン含有率では、上述のようなSISブロック共重合体を含む透明の混合物は得られない。SBSブロック共重合体のポリスチレン含有率は、10～25質量%であると好ましく、15～20質量%であると非常に好ましい。SBSブロック共重合体の見かけの分子量は、一般に50000～300000である。SBSブロック共重合体の見かけの分子量が100000～300000であると好ましく、SBSブロック共重合体の見かけの分子量が200000～250000であると特に好ましい。ポリスチレンブロックは、5000～50000の見かけの分子量を有する。ここで用いられるポリスチレンブロックの見かけの分子量は7000～35000の範囲であり、7000～35000であると好ましく、9000～17000であると特に好ましい。ポリスチレンブロックの見かけの分子量は、上記のSISブロック共重合体のポリスチレンブロックにほぼ対応するように選択されることが好ましい。ポリブタジエンブロックにおけるブタジエン単位は、1,4-結合であっても、1,2-結合であってもよい。本発明のSBSブロック共重合体のビニル結合含有率は、5～70質量%、好ましくは35～65質量%、特に好ましくは50～60質量%である。適するSBSブロック共重合体は、例えばEP-A 696761号公報に記載されている。

【0014】本発明で使用されるSBSブロックは、一般式 $(S B)_x (B)_y Z$ で示される放射状または分岐状のブロック共重合体であると好ましく、式中SとBは通常のようにスチレンブロックおよびブタジエンブロックを示し、Zは数個のブロックを相互に結合する多官能性カップリング剤を示す。 $(S B)$ 単位は通常、ブタジエンブロックを介してカップリング剤Zに結合する。式中のXは1～20の整数を意味する。適する放射状のSBSブロック共重合体は $y=0$ の対称の放射状ブロック

共重合体、例えば(SB)<sub>4</sub> Zまたは(B)<sub>2</sub> Zの重合体である。しかしながら、(SB)及び(B)アームの双方を有する放射状のブロック共重合体が好ましく用いられる。特に好ましくは、一般式(SB)<sub>2</sub>(B)<sub>2</sub> Zの重合体が用いられる。放射状ブロック共重合体については、例えばEP-A 696761号公報に開示されており、これらは購入可能である。

【0015】SBS/SISブロック共重合体の質量比は70/30~10/90である。上記ブロック共重合体の割合が70/30を超過する場合、過度に硬く、脆性のフレキソ印刷板が得られ、これは屈曲に際して破断することがある。ブロック共重合体の割合が10/90を下回る場合には、印刷板表面がべたつき、オゾン保護ワックスの使用が必要となる。SBS/SIS割合は、60/40~40/60であるのが好ましい。

【0016】更に、本発明の組成物は公知の形態で重合性化合物またはモノマーを含む。このモノマーは本発明のバインダーと相溶性を有さなければならず、少なくとも1種類の重合性のエチレン性不飽和二重結合を有するものである。適するモノマーは大気圧における沸点が100℃を超過し、分子量が3000g/mol以下、好ましくは2000g/mol以下である。アクリル酸またはメタアクリル酸と、単官能性または多官能性アルコールとのエステルまたはアミド、アミン、アミノアルコール、ヒドロキシエーテル、ヒドロキシエステル、スチレンまたは置換スチレン、フマル酸またはマレイン酸のエステルまたはアリル化合物が、特に好ましいことがわかっている。適するモノマーの例は、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、1,4-ブタンジオールジアクリラート、1,6-ヘキサンジオールジアクリラート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリラート、1,9-ノナンジオールジアクリラート、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、フマル酸ジオクチルおよびN-ドデシルマレイミドである。

【0017】適する光重合開始剤としては、特にベンゾインまたはベンゾイン誘導体、例えば $\alpha$ -メチルベンゾインまたはベンゾインエーテル、ベンジル誘導体、例えばベンジルケタール、酸化アシルアリールホスфин、アシルアリールホスфин酸エステル、多核キノリンまたはベンゾフェノンである。

【0018】本発明の光重合性組成物は、一般に、SISブロック共重合体とSBSブロック共重合体とから構成された、全成分の合計に対して通常50~90質量%の結合剤混合物を含む。60~85質量%のバインダーが好ましく使用される。重合性モノマーの使用量は、4.9~30質量%、好ましくは4.9~20質量%である。光開始剤の使用量は、0.1~5質量%である。

【0019】更に、本発明で用される光重合性混合物は、1種類以上の可塑剤を含むものである。異なる種類

の可塑剤の混合物を用いてもよい。可塑剤は所望の硬度範囲を得るために実際の作用の他に、SISとSBSゴムの相溶性を最適にするために有利に作用する。適する可塑剤の例は、変性または非変性天然油及び樹脂、パラフィン性鉱油、並びにアルカン酸またはアリールカルボン酸等の酸のアルキル、アルケニル、アリールアルキルまたはアリールアルケニルエステルである。更に、合成功オリゴマーまたは樹脂、例えばオリゴスチレン、オリゴマースチレン- $p$ -タジエン共重合体、オリゴマ- $\alpha$ -メチルスチレン- $p$ -メチルスチレン共重合体、液体オリゴブタジエン、液体オリゴイソブレンまたは液体オリゴマーアクリロニトリル- $p$ -タジエン共重合体が好ましく用いられる。この種のオリゴマーは、通常500~5000g/molの分子量を有する。

【0020】非常に好ましく用いられる可塑剤はブタジエン油である。可塑剤の使用量は、光重合性混合物の全成分合計に対して、一般に5~40質量%とされ、8~35%であると好ましく、10~30%であると特に好ましい。

【0021】光重合性混合物は、更に慣用の助剤、特に熱的に開始される重合を阻害する薬剤、染料、顔料、光互変性添加剤、酸化防止剤または押出助剤を更に含んでもよい。これらの使用量は、通常、光重合性組成物の全成分の合計に対して10質量%未満とされる。

【0022】本発明の光重合性組成物は、光重合性フレキソ印刷素子の製造に用いられる。この種の光重合性フレキソ印刷素子は、寸法安定性基板上に設けられる光重合性のレリーフ形成層と、更に必要に応じて接着層とを含む。

【0023】本発明の光重合性フレキソ印刷素子はプレートである。このために用いられる適当な寸法安定性基板は、特に寸法安定性の基板フィルム、例えばポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタラートフィルムまたはポリエチレンなフタラートフィルムである。これらの基板フィルムの膜厚は、通常50~500μm、好ましくは75~400μmであり、例えば約125μで用いられる。この基板層の下部に、軟質のエラストマ-下敷層を有してもよい。また、これらはフレキソ印刷であってもよく、この場合に使用される基板は金属またはプラスチック製の円錐形または円筒形の管とされる。

【0024】光重合性レリーフ形成層の厚さは、主に印刷板の使用目的により決定される。従って、この厚さは、通常0.1~7mm、好ましくは0.7~6.5mmとされる。同層の膜厚は、各場合の所望の適用における必要性に応じて当業者により選択される。

【0025】光重合性層は、同層に用いられる結合剤と他の成分とを、適当な溶媒または溶媒混合物に公知方法で溶解し、得られた溶液を基板上にキャストし、溶媒を蒸発させることにより製造される。光重合性フレキソ印

7  
刷素子は、公知形態での、高温下の溶融押出とカレンダリングにより製造されるのが好ましく、これにより、本発明の特別の有用性が発揮される。すなわち、慣用のSBSゴム含有組成を用いた場合には、上記方法によると通常は異方性を有する生成物が得られるが、本発明のSIS/SBS混合物を用いた場合、異方性を全く示さないか、または実質的に示さない生成物が得られる。

【0026】光重合性層は、複数の部分層から構成されてもよい。これらの部分層は、同一、ほぼ同一、または異なる材料の組成から構成可能である。部分層から構成される光重合性層の製造は、例えばEP-A0362641号公報に示された方法により行われる。

【0027】光重合性フレキソ印刷素子は、一般に、光重合性層の上に施される保護フィルムにより、公知方法で機械的損傷から保護されている。応用目的によっては、必要に応じて、更に他の層を設けてもよい。

【0028】他の層の例は、光重合性層と保護フィルムとの間に設けられる被覆層（剥離層としても公知である）である。この被覆層は、適当なポリアミドから構成されることが多く、光重合性用の現像剤に可溶であり、印刷板の使用前の保護層の剥離、およびイメージングのための写真原板の配置を単純化するものである。

【0029】他の例は、光重合性層上に施される、比較的薄い、同様の光重合性上部層である（トップ層としも公知である）。この種のトップ層は、例えばEP-A084851号公報に記載されている。この様な二層構造を用いることにより、印刷板のフレキソ技術に典型的な特性、例えば硬度または弹性に影響を与えずに、印刷板表面のインク転写等の特性が改善される。このように、表面特性と層特性とが相互に独立に改善され、最適な印刷結果が得られる。

【0030】更に、IR融蝕性層について述べる。この層は光重合性層上に、またはトップ層を用いる場合にはこの上に施される。この様な層は通常、結合剤と、カーメ

\*ポンブラックを含む。これらは、IRレーザーを用いた光重合性フレキソ印刷素子の直接的なデジタルイメージングに作用する。この様な層の例はEP-A767407号またはEP-A654150号各公報に記載されている。

【0031】本発明の光重合性フレキソ印刷素子は、フレキソ印刷板の製造に公知の形態で用いられる。フレキソ印刷板の製造は、予備露光、用いる全ての保護層の剥離、写真ネガを施すこと、化学線によるイメージ状の露光、現像、乾燥、および必要に応じて後処理を含む古典的方法によっても行うことができる。また、この方法をデジタルイメージングにより行ってもよい。このため、IR融蝕層を有する本発明の光重合性フレキソ印刷素子が用いられる。このフレキソ印刷板の製造は、予備露光、保護フィルムの剥離、IR融蝕層のイメージ状の書き込み、化学線によるイメージ状の露光、現像、乾燥及び必要に応じて後処理の各工程含む方法により行われる。これら2種類の方法の異なる詳細は当業者に公知であり、例えばEP-A992849号公報に開示されている。

【0032】本発明の光重合性フレキソ印刷素子を用いて得られるフレキソ印刷板は、SBSゴムを含むフレキソ印刷板の典型的な利点、すなわちオゾン亀裂に対する高い耐性、および高い耐摩耗性を有する。本発明の印刷板は保護ワックスを用いずに使用可能である。更に、本発明のフレキソ印刷板は、同量の可塑剤を用いた場合の硬度が低い上、更に異方性を有さないため有効である。

【0033】以下に実施例を記載し、本発明を更に詳細に説明するが、これらの実施例に本発明が限定されるものではない。

【0034】

【実施例】以下に用いる測定値を下表のように定義する。

測定値	測定法
異方性因子	全表面を20分間の化学線露光に付したフレキソ印刷板から、フレキソ印刷板ダンベル形試験片を打ち抜く。この試験片を引張試験機で挟持させる(Zwick)。引張応力／伸びの測定を行う。異方性因子は、伸率125%における、横方向引裂力に対する長手方向引裂力の商により決定され。長手方向、横方向は押出方向にを基準とするものである。異方性因子が1.2より大きい場合に、フレキソ印刷板が異方性を有するという。
原料層の可塑性	原料層の可塑性は、保護層を除去した後の光重合性フレキソ印刷素子上で測定される。予め設定された質量を保持する所定の測定ラムを、原料層に一定時間押し当てる。荷重前と、測定ラムを用いて10分荷重した後の膜厚の差を測定する(%, 反対符号で表示)。
ショアーA硬度	光重合性フレキソ印刷板のクラッチ硬度をDIN53505に準じ、ショアーA硬度測定装置により測定する。所定の測定ラムが測定用試料に侵入する深さによりショアーAとして示される硬度を求める。DIN53505の基準とは異なり、膜厚6mmの層は用いない。クラッチ硬度はクラッチ版上で直接測定する。

【0035】実施例と比較例において、以下に記載の通常の実験操作を行った。

【0036】A) 光重合性混合物の調製

結合剤、エチレン性不飽和单量体、光開始剤、可塑剤及び染料の混合物を、処理量30kg/時間の二軸押出器(Werner & Pfleiderer ZSK 53)に、材料温度160~170°Cで押し出し、スロットダイから放出した。ダイから放出された溶融体を2ロールカレンダーのロール間隙に導入した。2つのロールを80°Cに加熱した。

【0037】接着層で被覆された、125μmのポリエチレンテレフタートフィルム(Mylar(登録商標))を、上方カレンダーロール上に給送し、ポリアミドから構成された剥離層で被覆された、125μmのポリエチレンテレフタートフィルム(Mylar(登録商標))を下方カレンダーロール上に給送した。

B) 印刷クラッチ版の製造

一週間の保存時間の後、原料板をクラッチ版に加工した。以下の処理工程を実施した。

- 【0038】a. UV光を反転印刷物上に全面露光する(FIII露光装置、BASF, 35s)、
- b. 保護フィルムの剥離
- c. nyloflex(登録商標) FARLL試験フィルム(BASF)の積層、
- d. 真空フィルムの存在下での主露光(FIII露光装置、BASF、2分の工程を4~18分)、
- e. プレートのウォッシュアウト(CombiFFFスローフロー洗浄機、BASF、洗浄速度150mm/分、洗浄液:nylosolv(登録商標) II、BASF、30°C、レリーフ深度1000μm)、
- f. 65°Cにて3時間乾燥、
- g. 第二露光(UVA、FIII露光装置、BASF、15分)、

h. UVC光による処理(F111第二処理装置、BA SF、15分)。

【0039】被検用クラッチ版を評価した。ポジティブ試験素子(独立ドット: 200 μm、グリッド: 5 μm、2%濃度のスクリーンフィールド(60 L/分))がクラッチ版上に正しく形成される露光時間を評価した。全ポジティブ素子を正しく形成するまでの時間は、露光下限(LEL: lower exposure limit)、すなわち正しいイメージングのための最低露光継続時間として公知である。

【0040】更に、ネガティブ素子、例えば400 μmネガティブドットと200 μmの溝(trench)を有する素子を評価した。ネガティブドットの深さが70 μm未満であるか、溝の深さが500 μm未満であると、正確なインク転写が行われないことがある。これらのネガティブ素子の少なくともいざれかがそれぞれ上述の限界を下\*

10

\*回る時間が露光上限(UEL: upper exposure limit)として公知である。UELとLELとの差はいわゆる露光寛容度(EL: exposure latitude)である。実際にフレキソ印刷板を使用するためには、上記の露光寛容度が正でなければならない。負の露光寛容度では、微細なネガティブ素子が結合してしまい、一方のポジティブ素子は重合を完了しないままとされる。

【0041】以下の測定量、すなわちクラッチ硬度、異方性因子及びオゾン亀裂に対する耐性も、被検クラッチ版上で測定したものである。

【0042】[実施例1] 感光性混合物を調製するために、表1に記載の成分を記載の使用量で用い、上述の一般的な処理方法により、光重合性フレキソ印刷板を得た。

【0043】

【表1】

成分	材料	使用量
SIS ブロック共重合体	Kraton D-1161, SIS ブロック共重合体、 ポリスチレン15質量%	34.247 %
SBS ブロック共重合体	Kraton D-KX222, SBS ブロック共重合体、 ポリスチレン18質量%	34.247 %
可塑剤	Polyoil 130 (ポリブタジエン油)	20 %
モノマー	1,6-ヘキサンジオールジアクリラート	5 %
	1,6-ヘキサンジオール- ジメタクリラート	3 %
光開始剤	ベンジルジメチルケタール	2.5 %
熱安定剤	Kerobit TBK	1.0 %
染料	Neozaponrot 335	0.006 %
合計		100 %
	SBS/SIS割合	50/50

【0044】極めて透明な光重合性フレキソ印刷素子を製造した。この素子は、非常に良好にフレキソ印刷クラッチに加工された。

【0045】測定値を表3に示す。

【0046】[実施例2] 可塑剤のpolyoil 130を、医療用ホワイトオイルに変更し、実施例1と同様の操作を行った。

【0047】測定値を表3に示す。

【0048】[比較例1] Kraton D-KX222を、Kraton D-KX225(鎖状SBSブロック共重合体、ポリスチレン30質量%)に変更し、実40

得られたクラッチ版は濁りを有し、非常に形の悪い印刷素子が得られたため、評価を行うことができなかった。

【0053】[比較例3] 結合剤の使用をKraton D-KX222(SBSブロック共重合体)のみとし、実施例1の操作を行った。

【0054】大きな異方性を有し、屈曲により破断する、比較的硬いクラッチ版が得られた。

【0055】[比較例4] SBS/SISゴム混合割合を80/20とし、実施例1に記載の操作を行った。

【0056】異方性は比較例3よりも非常に低下したものの、なおも観察された。亀裂形成割合は大幅に低減したが、プレートは依然、破断を生じた。

【0057】[実施例3] SBS/SIS混合割合を70/30とし、実施例1に記載の操作を行った。

【0058】プレートはもはや異方性を全く有さず、柔軟であり、破断することはなかった。

【0059】[実施例4] SBS/SIS混合割合を10/90とし、実施例1に記載の操作を行った。

【0060】[比較例5] 結合剤の使用をSISゴムのみとし、実施例1に記載の操作を行った。

【0061】得られたプレートは、顕著なべたつきを有

【0052】光重合性フレキソ印刷素子は縞を有した。 50

し、長時間印刷に使用した後にはオゾン亀裂を示した。  
【0062】

\*

\*【表2】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4	比較例5
SBS、 トリカル含有率	18質量%	18質量%	30質量%	30質量%	18質量%	18質量%	18質量%	18質量%	18質量%
SBS/SIS割合	50/50	50/50	50/50	50/50	100/0	80/20	70/30	10/90	0/100
原料図 可塑性	13.3%	13.3%	12.5%	12.5%	9.5%	10.2%	11.6%	16.3%	17.3%
クラッヂ硬度 (ショアA)	50	51	56.4	56.4	60.5	53	52	42.5	41
屈曲における 挙動	可挠性	可挠性	可挠性	可挠性	破壊	破壊	可挠性	可挠性	可挠性
異方性因子	1	1	1.4	1.4	1.875	1.25	1	1	1
LEL [分]	14	4	18	—	12	12	12	12	12
UEL [分]	>18	8	10	—	>18	18	18	18	18
露光宽容度 [分]	>4	4	-8	—	>6	>6	>6	>6	>6
備考	可塑剤として ボリブタジエ ン油使用	可塑剤として ホワイトオイ ル使用	透明 性不完全、 EL許容時間 外	原料ブレート は構を有した。 墨つたクラッ チ版、形の悪 い粒子	非常に硬い ブレート				長時間使用に よりオゾン亀 裂、粘着性の ブレート

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
G 03 F 7/032

識別記号

F I  
G 03 F 7/032

マーク(参考)

Fターム(参考) 2H025 AA12 AA13 AB02 AC01 AD01  
BC12 CB16 CB59 CC05 FA17  
2H096 AA02 BAO5 GA08  
2H114 AA01 AA14 AA23 AA27 AA30  
BA01 DA46 DA47 DA64 EA01  
EA02 FA12 FA16  
4J026 AA17 AA68 AA69 AC16 AC32  
BA27 BA28 BA36 BA38 BB08  
BB10 DB06 DB36 FA08 GA07  
GA08

## 【外国語明細書】

## 1. Title of Invention

Photopolymerizable flexographic printing elements comprising SIS/SBS mixtures as binder for the production of flexographic printing plates

## 2. Claims

1. A photopolymerizable composition at least comprising at least one thermoplastic-elastomeric SIS block copolymer with a styrene content of from 5 to 25 % by weight as binder, 4.9 to 30 % by weight of at least one ethylenically unsaturated monomer, 5 to 40 % by weight of at least one plasticizer, and 0.1 to 5 % by weight of at least one photoinitiator or photoinitiator system, wherein
  - the mixture furthermore comprises at least one thermoplastic-elastomeric SBS block copolymer having a styrene content of from 5 to 25% by weight, and a vinyl bond content of 35 to 65 %,
  - and the SBS block copolymer/SIS block copolymer weight ratio is from 70/30 to 10/90, and
  - from 50 to 90 % by weight of the binder mixture is made up of SIS and SBS block copolymers.
2. A photopolymerizable composition as claimed in claim 1, wherein the vinyl bond content is from 50 to 60 %.
3. A photopolymerizable composition as claimed in claim 1, wherein the SBS block copolymer/SIS block copolymer weight ratio is from 60/40 to 40/60.
4. A photopolymerizable composition as claimed in claim 1 or 2, wherein the plasticizer is a polybutadiene oil.
5. A photopolymerizable composition as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the SIS block copolymer has a linear and the SBS block copolymer a radial structure.
6. A photopolymerizable flexographic printing element at least comprising a dimensionally stable layer support and a photopolymerizable layer applied thereto, wherein the photopolymerizable layer comprises a photopolymerizable composition as claimed in one of claims 1 to 3.
7. The use of a photopolymerizable flexographic printing element as claimed in claim 4 for the production of flexographic printing plates.

## 3. Detailed Description of Invention

The present invention relates to a photopolymerizable composition which comprises a mixture of thermoplastic-elastomeric SIS and SBS block copolymers as binder, ethylenically unsaturated monomers, plasticizer and photoinitiator. It furthermore relates to photopolymerizable flexographic printing elements whose photopolymerizable layer comprises said photopolymerizable composition, and to the use of photopolymerizable flexographic printing elements of this type for the production of flexographic printing plates.

Thermoplastic-elastomeric block copolymers have been used for some time for the production of photopolymerizable flexographic printing elements. Thus, for example, DE 22 15 090 and US 4,323,636 disclose photosensitive compositions comprising binder, ethylenically unsaturated monomers and photoinitiator in which the binder employed is either polystyrene-polybutadiene-polystyrene block copolymers (SBS) or polystyrene-polyisoprene-polystyrene block copolymers (SIS). Block copolymers of this type can advantageously be processed by melt extrusion, thus avoiding complex casting processes. Furthermore, they are inexpensive and readily commercially available. Although other (co)polymers have frequently also been proposed as binder, virtually all commercially available photopolymerizable flexographic printing elements that can be developed in organic media nowadays comprise thermoplastic-elastomeric block copolymers as binder.

For the production of commercially available photopolymerizable flexographic printing elements, hitherto only block copolymers either of the SBS type or of the SIS type have been employed. The SIS and SBS block copolymers which can be employed for the production of photopolymerizable flexographic printing elements are generally not compatible with one another and tend to separate. The photopolymerizable mixtures become cloudy owing to separation processes of this type and are unsuitable for the production of high-quality flexographic printing plates.

Flexographic printing plates based on SIS block copolymers or SBS block copolymers each have very characteristic advantages and disadvantages. SIS rubbers are softer and more plastic than SBS rubbers. They are therefore very particularly suitable for the production of relatively soft flexographic printing plates.

However, flexographic printing plates based on SIS rubbers tend to form cracks on exposure to ozone. For this reason, ozone protection waxes, such as, for example, selected paraffins or microwaxes, are therefore usually added to the formulations. Ozone protection waxes of this type form a nonpolar protective film on the surface of the flexographic printing plate, which can have a disadvantageous effect on ink transfer, in particular in the case of printing with water-based printing inks. Furthermore, flexographic printing plates based on SIS rubbers usually have higher surface tack and greater abrasion than those based on SBS.

SBS rubbers can be employed without the addition of ozone protection waxes. Flexographic printing plates based on SBS rubbers therefore have very good ink transfer, especially with water-based printing inks. The surface of flexographic printing plates based on SBS rubbers is less tacky and has greater abrasion resistance, which is very advantageously evident in particular in the case of printing on rough stock. However, printing plates comprising SBS rubbers have the disadvantage of greater hardness. In order to obtain soft flexographic printing plates, larger amounts of plasticizer are employed than in the case of SIS-based plates. However, the amount of plasticizer in the formulation naturally cannot be increased as desired without adversely affecting other properties. Also disadvantageous is the tendency of SBS printing plates toward anisotropy. This is taken to mean that direction-dependent mechanical, optical and printing properties are obtained during conventional production by melt extrusion and calendering. Since printing plates are not always clamped to the printing cylinder in the same orientation, adverse effects occur, in particular in the case of multicolor printing. Excessively high anisotropy is totally intolerable.

It would be desirable to have available a flexographic printing plate having the advantages of SBS rubbers without having to accept the disadvantages of the excessive hardness and anisotropy. It is therefore an object of the present invention to provide photopolymerizable flexographic printing elements for the production of flexographic printing plates of this type.

We have found, surprisingly, that this object can be achieved by using certain SBS rubbers in a mixture with SIS rubbers. This was all the more surprising as SIS and SBS rubbers are usually incompatible with one another.

Accordingly, the present invention provides photopolymerizable compositions which comprise a mixture of certain thermoplastic-elastomeric SIS and SBS block copolymers as binder,

ethylenically unsaturated monomers, plasticizer and photoinitiator. The present invention furthermore provides photopolymerizable flexographic printing elements whose photopolymerizable layer comprises this composition, and the use of photopolymerizable flexographic printing elements of this type for the production of flexographic printing plates.

The SIS component employed is a conventional thermoplastic-elastomeric SIS block copolymer which is suitable for the production of photopolymerizable flexographic printing elements. The polystyrene content of such polymers is usually less than 40% by weight. Preference is given to block copolymers having a polystyrene content of from 10 to 35% by weight, particularly preferably block copolymers having a polystyrene content of from 10 to 20% by weight. The apparent molecular weight of the SIS block copolymers is usually from 80,000 to 300,000, preferably from 100,000 to 250,000. The term "apparent molecular weight" as used in the present specification is taken to mean the mean molecular weight  $M_w$  determined with the aid of gel permeation chromatography (GPC) using polystyrene standards. The SIS block copolymers can either be linear block copolymers or radial block copolymers. They are usually three-block copolymers of the A-B-A type, but can also be two-block copolymers of the A-B type or those comprising a plurality of alternating elastomeric and thermoplastic blocks, for example A-B-A-B-A. It is also possible to employ mixtures of two or more different SIS block copolymers. Commercially available SIS block copolymers often have an SI two-block content. The SI two-block content is preferably from 0 to 40% by weight, particularly preferably from 10 to 30% by weight.

Preferably, the SIS block copolymers employed are linear block copolymers. In the photopolymerizable composition according to the invention, the SIS block copolymer is employed in the form of a mixture with one or more thermoplastic-elastomeric SBS block copolymers which are compatible with the SIS block copolymer. For the purposes of this invention, the term compatibility is taken to mean that the SBS and SIS block copolymers, together with the other components of the photopolymerizable mixture, can be converted into a clear, non-hazy mixture which does not scatter actinic light. Hazeiness, streaks or the like in the photopolymerizable layer have an adverse effect on the photopolymerization process, which means that no flexographic printing plates at all or at least only those of poor quality are obtained.

The SBS block copolymers can be linear three-block copolymers, two-block copolymers, polymers having a plurality of elastomeric and thermoplastic blocks, radial or quasi-radial block copolymers or mixtures thereof. The polystyrene content of the SBS block copolymers is from 5 to 25% by weight. At higher polystyrene contents, transparent mixtures are no longer obtained with the SIS block copolymers described above. The polystyrene content of the SBS block copolymer is preferably from 10 to 25% by weight, very particularly preferably from 15 to 20% by weight. The apparent molecular weight of the SBS block copolymers is usually from 50,000 to 300,000. Preference is given to SBS block copolymers having an apparent molecular weight of from 100,000 to 300,000, particular preference being given to SBS block copolymers having an apparent molecular weight of from 200,000 to 250,000. The polystyrene blocks have an apparent molecular weight of from 5000 to 50,000. The apparent molecular weight of the polystyrene blocks is preferably from 7000 to 35,000, particularly preferably from 9000 to 17,000. The apparent molecular weight of the polystyrene blocks is advantageously selected in such a way that it corresponds approximately to that of the polystyrene blocks of the SIS block copolymers described above. The butadiene units in the polybutadiene blocks may either be 1,4- or alternatively 1,2-linked. The vinyl bond content of the SBS block copolymers according to the invention is from 5 to 70% by weight, preferably in the range from 35 to 65% by weight, particularly preferably in the range from 50 to 60% by weight. Suitable SBS block copolymers are disclosed, for example, in EP-A 696 761.

Preferably, the SBS block copolymers employed are radial or branched block copolymers of the general formula  $(SB)_x(B)_yZ$ , where S and B stand in known manner for styrene or butadiene blocks and Z is a polyfunctional coupling agent linking several blocks to each other. (SB) units are usually linked to the coupling agent Z via the butadiene block. X in the formula is an integer from 1 to 20. Suitable radial SBS block copolymers are symmetrical radial block copolymers in which y = 0, for example polymers of the formula  $(SB)_4Z$  or  $(SB)_2Z$ . However, radial block copolymers having both (SB) and (B) arms are preferred. Particulary preferred are polymers of the general formula  $(SB)_2(B)_2Z$ . Radial block copolymers are disclosed for example in EP-A 696,761, and are commercially available.

The SBS/SIS block copolymer weight ratio is from 70/30 to 10/90. If the ratio of the block copolymers is greater than 70/30, excessively hard and brittle flexographic printing plates are obtained which may break on flexing. If the ratio of the block

copolymers is less than 10/90, the plate surface is tacky, and ozone protection wax must continue to be used. The SBS/SIS ratio is preferably from 60/40 to 40/60.

The compositions according to the invention furthermore, in a known manner, comprise polymerizable compounds or monomers. The monomers should be compatible with the binders and have at least one polymerizable, ethylenically unsaturated double bond. Suitable monomers generally have a boiling point of above 100°C at atmospheric pressure and a molecular weight of up to 3000 g/mol, preferably up to 2000 g/mol. Esters or amides of acrylic acid or methacrylic acid with monofunctional or polyfunctional alcohols, amines, aminoalcohols or hydroxyethers and -esters, styrene or substituted styrenes, esters of fumaric or maleic acid or allyl compounds have proven particularly advantageous. Examples of suitable monomers are butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, lauryl acrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1,6-hexanediol dimethacrylate, 1,9-nananediol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, dioctyl fumarate and N-dodecylmaleimide.

Suitable initiators for the photopolymerization are, inter alia, benzoin or benzoin derivatives, such as  $\alpha$ -methylbenzoin or benzoin ethers, benzil derivatives, such as benzil ketals, acylarylphosphine oxides, acylarylphosphinic acid esters, polynuclear quinones or benzophenones.

The photopolymerizable compositions according to the invention generally comprise from 50 to 90% by weight of the binder mixture of SIS and SBS block copolymers, based on the sum of all constituents. From 60 to 85% by weight of the binder are preferably employed. The amount of the polymerizable monomers is in the range from 4.9 to 30% by weight, preferably from 4.9 to 20% by weight. The amount of photoinitiator is from 0.1 to 5% by weight.

In addition, the photopolymerizable mixtures comprise at least one plasticizer. It is also possible to employ mixtures of different plasticizers. In addition to their actual function for establishing a desired hardness range, the plasticizers also advantageously contribute to optimum compatibility of the SIS and SBS rubbers. Examples of suitable plasticizers are modified or unmodified natural oils and resins, paraffinic mineral oils, alkyl, alkenyl, arylalkyl or arylalkenyl esters of acids, such as alkanoic acids or arylcarboxylic acids. Preference is given to synthetic oligomers or resins, such as oligostyrene, oligomeric styrene-butadiene copolymers, oligomeric

$\alpha$ -methylstyrene- $p$ -methylstyrene copolymers, liquid oligobutadienes, liquid oligoisoprenes or liquid oligomeric acrylonitrile-butadiene copolymers. Oligomers of this type typically have a molecular weight of from 500 to 5000 g/mol.

Very particularly preferred plasticizers are polybutadiene oils. The amount of plasticizer is generally from 5 to 40% by weight, based on the sum of all constituents of the photopolymerizable mixture. The amount is preferably from 8 to 35% by weight, particularly preferably from 10 to 30% by weight.

The photopolymerizable mixtures may furthermore comprise conventional auxiliaries, in particular inhibitors for thermally initiated polymerization, dyes, pigments, photochromic additives, antioxidants or extrusion aids. Their amount is generally less than 10% by weight, based on the sum of all constituents of the photopolymerizable composition.

The photopolymerizable composition according to the invention can be employed for the production of photopolymerizable flexographic printing elements. Photopolymerizable flexographic printing elements of this type comprise a photopolymerizable, relief-forming layer applied to a dimensionally stable support, where appropriate with an adhesion layer.

The photopolymerizable flexographic printing elements according to the invention are on the one hand plates. Suitable dimensionally stable supports for this purpose are, in particular, dimensionally stable support films, for example polyester films, in particular polyethylene terephthalate films or polyethylene naphthalate films. These support films generally have a thickness of from 50 to 500  $\mu\text{m}$ , preferably from 75 to 400  $\mu\text{m}$ , for example about 125  $\mu\text{m}$ . The layer support may be underlaid with a soft, elastic underlayer. However, they can also be flexosleeves, in which the supports employed are conical or cylindrical tubes made of metals or plastics.

The thickness of the photopolymerizable relief-forming layer depends primarily on the supposed use of the printing plates. Thus, the thickness generally varies from 0.1 to 7 mm, preferably from 0.7 to 6.5 mm. It is selected by the person skilled in the art in accordance with the requirements of the application desired in each case.

The photopolymerizable layer can be produced by dissolving the binder and the further constituents of the layer in a suitable solvent or solvent mixture in a known manner, casting the

solution onto the support, and evaporating the solvent. The photopolymerizable flexographic printing element is preferably produced in a known manner by melt extrusion at elevated temperatures and calendering, in which case the particular advantages of the invention come into effect: while anisotropic products are usually obtained in the course of this process with conventional SBS rubber-containing formulations, products with no or virtually no anisotropy are obtained in the case of the use according to the invention of SIS/SBS mixtures.

The photopolymerizable layer can also be built up from a plurality of part-layers. These part-layers may be of the same, approximately the same or different material composition. The production of the layer built up from part-layers can be carried out, for example, by the method indicated in EP-A 0 362 641.

The photopolymerizable flexographic printing element is usually protected against mechanical damage in a known manner by means of a protective film, which is located on the photopolymerizable layer. If desired, it can also comprise further layers, depending on the intended application.

An example of a further layer is a cover layer (also known as release layer) between the photopolymerizable layer and the protective film. This cover layer frequently consists of suitable polyamides and is soluble in the developer for the photopolymerizable layer, simplifying the peeling-off of the protective film before use of the printing plate and the positioning of the photographic negative for imaging.

A further example is a relatively thin, likewise photopolymerizable upper layer on the photopolymerizable layer (also known as top layer). A top layer of this type is disclosed, for example, in EP-A 084 851. This two-layer structure has the advantage that the properties of the surface of the printing plate, such as, for example, ink transfer, can be modified without the flexotypical properties of the printing plate, such as, for example, hardness or elasticity, being affected. The surface properties and layer properties can thus be modified independently of one another in order to achieve an optimum print result.

Mention may furthermore be made of an IR-ablative layer. This can be located on the photopolymerizable layer or - if present - on the top layer. Such layers usually comprise a binder and carbon black. They serve for direct, digital imaging of the photopolymerizable flexographic printing element by means of IR

laser. Examples of such layers are given in EP-A 767 407 or in EP-A 654 150.

The photopolymerizable flexographic printing elements according to the invention can be employed in a manner known per se for the production of flexographic printing plates. The production of the flexographic printing plates can be carried out either by the classical procedure involving pre-exposure, peeling-off of any protective film present, laying-on of a photographic negative, imagewise exposure with actinic light, development, drying and, if desired, aftertreatment. The production can alternatively be carried out via digital imaging. To this end, a photopolymerizable flexographic printing element according to the invention which has an IR-ablative layer is employed. The production of the flexographic printing plates comprises the steps of pre-exposure, peeling-off of any protective film present, imagewise writing of the IR-ablative layer, imagewise exposure to actinic light, development, drying and, if desired, aftertreatment. Further details on both processes are known to the person skilled in the art and are disclosed, for example, in EP-A 992 849.

The flexographic printing plates obtained using the photopolymerizable flexographic printing elements according to the invention have the typical advantages of flexographic printing plates comprising SBS rubber, namely high ozone cracking resistance and high abrasion resistance. They can be employed without ozone protection wax. In addition, they have an advantageously low hardness for the same amount of plasticizer and in addition have no anisotropy.

The examples below are intended to explain the invention in greater detail without the scope of the invention being restricted thereby.

The measurement values described were determined as follows:

Measurement value	Measurement procedure
Anisotropy factor	A dumbbell-shaped test specimen is stamped out of a flexographic printing plate which has been exposed over the entire surface to actinic light for at least 20 minutes. This test specimen is clamped into a tensile testing machine (Zwick). A tensile stress/elongation measurement is carried out. The anisotropy factor is given by the quotient of the longitudinal tear force to the transverse tear force at an elongation of 125%. Longitudinal and transverse refer to the extrusion direction. Flexographic printing plates are referred to as anisotropic if the anisotropy factor is greater than 1.2.
Raw layer plasticity	The raw layer plasticity is determined on photopolymerizable flexographic printing elements after removal of the protective film. In this test, a defined measurement ram carrying a defined weight is pressed into the raw layer for a certain time. The difference in layer thickness before loading and after loading for 10 minutes with the measurement ram is measured (result in percent, opposite sign).
Shore A hardness	The cliché hardness of photopolymeric flexographic printing plates is determined with the aid of a Shore A hardness measuring instrument in accordance with DIN 53505. The hardness of the sample, indicated in Shore A, is determined via the penetration depth of a defined measurement ram into the sample to be measured. Deviating from the DIN 53505 standard, however, layers with a thickness of 6 mm are not used. The cliché hardness is measured directly on the cliché.

In the examples and comparative examples, the following general experimental procedure was followed:

A) Preparation of the photopolymerizable mixture:

A mixture of binders, ethylenically unsaturated monomers, photoinitiator, plasticizer and dye was extruded in a twin-screw extruder (Werner & Pfleiderer ZSK 53) with a throughput of 30 kg/h at a material temperature of from 160 to 170°C and discharged through a slot die. The melt discharged from the die

was introduced into the nip of a two-roll calender. The two rolls were heated to 80°C.

A polyethylene terephthalate film (Mylar<sup>®</sup>) with a thickness of 125 µm which had been coated with an adhesive coating was fed in over the upper calender roll, and a polyethylene terephthalate film (Mylar<sup>®</sup>) with a thickness of 125 µm which had been coated with a release layer consisting of polyamide was fed in over the lower calender roll.

B) Production of the print cliché:

After a storage time of one week, the crude plates were converted into clichés. The following processing steps were carried out:

- a Full-area exposure to UV light on the reverse (FIII exposure unit, BASF, 35 s),
- b Peeling-off of the protective film,
- c Laying-on of a nyloflex<sup>®</sup> FAR II test film (BASF),
- d Principal exposure under the vacuum film (FIII exposure unit, BASF, 4-18 min in 2 minute steps)
- e Washing-out of the plate (Combi FII through-flow washer, BASF, washing rate 150 mm/min, washing agent: nylosolv<sup>®</sup> II, BASF, 30°C, relief depth 1000 µm)
- f Drying for 3 hours at 65°C
- g Secondary exposure (UVA, FIII exposure unit, BASF, 15 minutes)
- h Subsequent treatment with UVC light (FIII secondary treatment unit, BASF, 15 minutes)

The test cliché was evaluated. The exposure time at which the positive test elements (free-standing dot: 200 µm, grid: 55 µm, 2% density screen field (60 L/cm)) were correctly formed on the cliché was assessed. The time at which all positive elements have formed correctly is known as the lower exposure limit (LEL), i.e. the minimum exposure duration for correct imaging.

In addition, the negative elements, i.e. the 400 µm negative dot and the 200 µm trench, were also assessed. If the depth is less than 70 µm in the negative dot or less than 500 µm in the trench, correct ink transfer is no longer ensured. The time at which at least one of the two negative elements drops below these limits is known as the upper exposure limit (UEL). The difference between the UEL and the LEL gives the so-called exposure latitude (EL). For use of the flexographic printing plate in accordance with practical requirements, the exposure latitude must be positive. A negative exposure latitude means that the fine

negative elements have already run together, while the positive elements have still not been correctly polymerized through.

The following measurement quantities were furthermore determined on the test clichés: cliché hardness, anisotropy factor and ozone crack resistance.

Example 1:

For the preparation of the photosensitive mixture, the components and amounts shown in Table 1 were employed and converted in accordance with the above general procedure into a photopolymerizable flexographic printing plate.

Component	Grade	Amount
SIS block copolymer	Kraton D-1161, SIS block copolymer, 15% by weight of polystyrene	34.247 %
SBS block copolymer	Kraton D-KX222, SBS block copolymer, 18% by weight of polystyrene	34.247 %
Plasticizer	Polyoil 130 (polybutadiene oil)	20 %
Monomer	1,6-hexanediol diacrylate	5 %
	1,6-hexanediol dimethacry- late	3 %
Photoinitiator	Benzil dimethyl ketal	2.5 %
Thermal stabilizer	Kerobit TBK	1.0 %
Dye	Neozaponrot 335	0.006 %
Total		100 %
	SBS/SIS ratio	50/50

Table 1

A crystal-clear photopolymerizable flexographic printing element was obtained which could be converted extremely well into a flexographic printing cliché.

The measurement values are shown in Table 3.

Example 2:

The procedure was as in Example 1, but the plasticizer used was a medicinal white oil instead of polyoil 130.

The measurement values are shown in Table 3.

**Comparative Example 1:**

The procedure was as in Example 1, but Kraton D-KX222 was replaced by Kraton D-KX225 (linear SBS block copolymer, 30% by weight of polystyrene).

The photopolymerizable flexographic printing element obtained was not totally clear and had a negative exposure latitude.

The measurement values are summarized in Table 3.

**Comparative Example 2:**

The procedure was as in Example 1, but Kraton D-KX222 was replaced by Kraton D-KX225 (linear SBS block copolymer, 30% by weight of polystyrene), and polyoil 130 was replaced as plasticizer by a medicinal white oil.

The photopolymerizable flexographic printing element had streaks. The cliché obtained was hazy, and the printing elements were so poorly formed that evaluation was impossible.

**Comparative Example 3:**

The procedure was as in Example 1, but the binder used was exclusively Kraton D-KX222 (SBS block copolymer).

A relatively hard cliché with high anisotropy which broke on flexing of the plate was obtained.

**Comparative Example 4:**

The procedure was as in Example 1, but the SBS/SIS rubber mixing ratio was 80/20.

Although the anisotropy was significantly reduced compared with Comparative Example 3, it was still present. The plate still broke, albeit at a significantly reduced crack formation rate.

**Example 3:**

The procedure was as in Example 1, but the SBS/SIS rubber mixing ratio was 70/30.

The plate no longer had any anisotropy and was flexible without breaking.

**Example 4:**

The procedure was as in Example 1, but the SBS/SIS rubber mixing ratio was 10/90.

**Comparative Example 5:**

The procedure was as in Example 1, but the binder employed was exclusively SIS rubber.

The plate obtained had significant tack and exhibited ozone cracks after extended use in printing.

	Example 1	Example 2	Comparative Example 1	Comparative Example 2	Comparative Example 3	Comparative Example 4	Comparative Example 5
SBS, polystyrene content	18% by weight	18% by weight	30% by weight	30% by weight	18% by weight	18% by weight	18% by weight
SBS/SIS ratio	50/50	50/50	50/50	50/50	100/0	80/20	70/30
Raw layer plasticity	13.3 %	13.3 %	12.5 %	12.5 %	9.5 %	10.2 %	11.6 %
Cliché hardness (Shore A)	50	51	56.4	56.4	60.5	53	52
Behavior on flexing	flexible	flexible	flexible	flexible	fractures	flexible	flexible
Anisotropy factor	1	1	1.4	1.4	1.875	1.25	1
LEL [min]	14	4	18	—	12	12	12
UEL [min]	>18	8	10	—	>18	18	18
Exposure latitude [min]	>4	4	-8	—	>6	>6	>6
Notes	Polybutadiene oil as plasticizer	White oil as plasticizer	Plate not completely clear, EL negative!	Crude plate exhibits streaks, hazy cliché, poorly formed elements	Very hard plates		Ozone cracks on extended use, tacky plate

## 1. Abstract

A photopolymerizable composition which comprises a mixture of thermoplastic-elastomeric SIS and SBS block copolymers as binder, ethylenically unsaturated monomers, plasticizer and photoinitiator. Photopolymerizable flexographic printing element whose photopolymerizable layer comprises this composition. Use of photopolymerizable flexographic printing elements of this type for the production of flexographic printing plates.